Beitrag zur Elektrolyse des Glases. Wanderung von Metallionen im Glas

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen
Abteilung der Philosophischen Fakultät der
Universität Basel

Von
HANS HURTER
aus Schaffhausen

1929

Typarsatz und Offsetdruck der Polygraphischen Gesellschaft Laupen bei Bern

Beitrag zur Elektrolyse des Glases. Wanderung von Metallionen im Glas

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen
Abteilung der Philosophischen Fakultät der
Universität Basel

Von
HANS HURTER
aus Schaffhausen

1929

Typarsatz und Offsetdruck der Polygraphischen Gesellschaft Laupen bei Bern

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 22. Juni 1927.

Fr. Fichter,
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Durch die zunehmende Verwendung von Photozellen zu objektiven Messmethoden, erlangt die *Elektrolyse des Glases* auch für die Technik Bedeutung. Als wichtigstes Resultat rein wissenschaftlicher Untersuchungen hat sich ergeben, dass bei der Elektrolyse des als feste Lösung aufzufassenden Glases die beiden Faradayschen Gesetze gültig sind, und dass es auf einfache Weise gelingt, das Natrium und Kalium des Glases elektrolytisch durch andere Metalle zu ersetzen. Die quantitative Verfolgung der übrigen mit der Ionenwanderung zusammenhängenden Gesetzmässigkeiten sind erleichtert durch die Möglichkeit, jede beliebige Phase durch Abkühlen des Glases auf Zimmertemperatur fixieren zu können.

Überall dort, wo es sich um genaueste Helligkeitsmessungen handelt — und das ist fast in allen Gebieten der Naturwissenschaft der Fall[1] — lassen sich mit *Vorteil Photozellen* verwenden. *Ihre Vorteile sind:*

1. Die Unabhängigkeit von physiologischen Fehlerquellen,

2. die hohe der photoelektrischen Methode innewohnende photometrische Messgenauigkeit, welche diejenige der ältern Methoden um etwa das Zehnfache übersteigt,

3. die durch geeignete Wahl des beschleunigenden Feldes erreichbare Anpassungsfähigkeit der Photozellen an die verschiedensten Intensitäten, von Sonnehelligkeiten bis herab zu den schwächsten Lichteindrücken,

---

[1] Photozellen werden verwendet: in der *Mikrophotometrie:* P. P. Koch, Ann. Physik *39*, 705 (1912); P. P. Koch und F. Soos, Z. f. Instrumentenkunde *41*, 313 (1921).

Für *Absorptionsmessungen:* H. v. Halban und H. Geigel, Z. physikal. Ch. *96*, 214 (1920); H. v Halban und K. Siedentopf, Z. physikal. Ch. *100*, 208 (1922).

Für die *Kolorimetrie:* E Abderhalden und F. Wildermuth, Arch. f. ges. Physiologie *183*, 91 (1920).

Für *polarimetrische Messungen im Ultraviolett:* H. v. Halban Nature *119*, 85, 1927, I. Lifschitz, Spektroskopie und Kolorimetrie (Handbuch der angewandten phys. Chemie, Bd. V, 59 (1927).

In der *Astrophysik:* P. Guthnick und R. Prager, Veröff. der Sternwarte Berlin-Neubabelsberg (1914 und 1918); E. Meyer und H. Rosenberg, Vierteljahrsschrift der Astr. Ges. *48*, 3 (1913); Stebbins, Astrophys. J. *53*, 105 (1921) etc.

In der *meterologischen Optik:* C. Dorno, Phys. Z. *18* 381 (1917).

Für die *drahtlose Bildübertragung:* Prof. A. Korn und Dr. E Nesper in Bildrundfunk.

Eine Zusammenfassung gibt *H. Geitel:* Die photoelektr. Messmethoden, Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden II, *1*, 37 (1921) (bis zum Jahre 1921!)

4. ihr grosser Spektralbereich und die Möglichkeit je nach Wahl des betreffenden Metalles — Natrium, Kalium, Rubidium oder Caesium — bestimmte Wellenlängen bevorzugen zu können.

Einwandfreie, ihrer hohen innern Messgenauigkeit entsprechende photometrische Ergebnisse lassen sich mit diesen Zellen aber nur erzielen, wenn zwischen der auffallenden Lichtmenge und dem Photostrom *strenge Proportionalität* besteht, wie es die Theorie[2] erfordert, oder wenn wenigstens unter gegebenen und reproduzierbaren Versuchsbedingungen die Beziehung zwischen diesen beiden Grössen über längere Zeiträume konstant sind, sodass sich die eine als Funktion der andern in Form einer Eichkurve darstellen lässt. Auf Grund der von verschiedenen Forschern an Photozellen gemachten Erfahrungen lässt sich sagen[3]:

Hochvakuum — wie edelgasgefüllte Zellen, in der ihnen von *Elster und Geitel* gegebenen Form und Herstellung[4] mit Alkalimetallen als empfindlicher Kathode zeigen bei allen angelegten Potentialen eine strenge Proportionalität zwischen Lichtmenge und reinem Photostrom. Diese Proportionalität des Effekts selbst wird aber durch sekundäre Effekte, sog. Ermüdungserscheinungen um so mehr verdorben, je näher die Zellspannung am Entladungspotential liegt, je empfindlicher die Messanordnung ist. Neben diesen Abweichungen von der Proportionalität entstehen auch noch Änderungen im Absolutwert des Photostroms.

Der *Grund dieser Ermüdung* wird in einer Adsorption einer positiv geladenen Gasschicht an Alkalimetall vermutet. Aus vielen andern physikalischen Erscheinungen ist gerade die Bedeutung der an der Oberfläche von Metallen (und Glas!) adsorbierten Gas- und Feuchtigkeitsschichten, sog. Gas- und Wasserhäuten, bekannt. Der Einfluss oberflächlich adsorbierter positiv geladener Gasschichten wird verständlich, wenn wir uns vorstellen, dass sie die Elektronen bei ihrem Austritt aus der Metalloberfläche abfangen.

Nach Versuchen von *Hallwachs*[5] ist eine solche Gas-Metall-Verbindung für den lichtelektrischen Effekt Vorbedingung; bei der Zerstörung der Oberflächenschicht soll die Elektronenauslösung weitgehend, wenn nicht ganz, aufhören. Mit *Fajans* liesse

---

[2] W. Hallwachs, Die Lichtelektrizität. Handbuch der Radiologie III.

[3] H. Rosenberg, Z. f. Physik, *7*, 18 (1921); E. Steinke, Z. f. Physik, *11*, 215 (1922).

[4] J. Elster und H. Geitel, Physik. Z. *12*, 609 (1911).

[5] loc. cit.

sich das so erklären, dass die adsorbierten Ionen eine elektrostatische Störung des Oberflächenbaues bedingen und die Ablösearbeit der Elektronen vom Metall verkleinern.

Die einfachsten lichtelektrischen Zellen sind als Glaskugeln, in die im Vakuum Kalium eingeschmolzen wurde, ausgebildet. Der lichtelektrisch-empfindlichen Kaliumschicht steht als Anode meistens ein ringförmiger Al-Draht gegenüber.

Eines *neuen* vielversprechenden *Verfahrens zur Herstellung von Photozellen* bedient sich in neuester Zeit *R. C. Burt*[6]. In Anlehnung an *Warburg*[7], der diese Methode erdacht hatte zur Einführung von Natrium in Entladungsröhren durch die Glaswand hindurch, um deren Gasfüllung von Sauerstoffresten zu befreien, benützt er die Elektronen-Emission des Glühfadens einer gewöhnlichen elektrischen Lampe und eine im Verhältnis zu Warburg bescheidene Spannung; um aus der Glaswand Natrium in das Vakuum hineinzuelektrolysieren.

Schmilzt man vor dem Evakuieren der Glühlampe an einer passenden Stelle einen Pt-Draht in die Glaswand ein und sorgt während der Elektrolyse durch Kühlhalten jener Stelle dafür, dass sich das Natrium dort kondensiert, so ist die Photozelle fertig. Der Glühdraht wird als Anode benutzt.

Eine auf solche Weise hergestellte Photozelle enthält nur reinstes Natrium in bestmöglichem Vakuum[8] und es ist nicht einzusehen, wie noch eine photochemische Reaktion Ermüdungserscheinungen verursachen könnte. So zeigt denn auch eine solche Zelle keine Ermüdungserscheinungen mehr, vollständige Temperaturunabhängigkeit und einen linearen Zusammenhang zwischen Lichtmenge und Photostrom innerhalb $^1/_{10}$—10000 „foot-candles[9,10].

Da diese Methode der Elektrolyse des Glases durch Variieren sowohl der Bestandteile des Glases als auch des Anodenmaterials interessante Ergebnisse erwarten lässt, ferner geeignet erscheint, zur Klärung der sich widersprechenden Angaben in der Literatur

---

[6] R. C. Burt, Phil. Mag. *49*, 1168 (1925).

[7] E. Warburg, Ann. Physik *40*, 1 (1890); ausserdem sei noch hingewiesen auf die Arbeiten von: K. Mey, Ann. Physik *11*, 130 (1903), der diese Methode zur Reinigung von Heliumgas benützt, und von: M. Pirani und E. Lax, Z. techn. Physik *3*, 232 (1922), die damit die Wasserhaut des Glases in Glühlampen zu zerstören und die Lampenkolben in höherem Grade gasfrei zu machen trachten, als es bisher möglich war.

[8] M. Pirani, loc. cit.

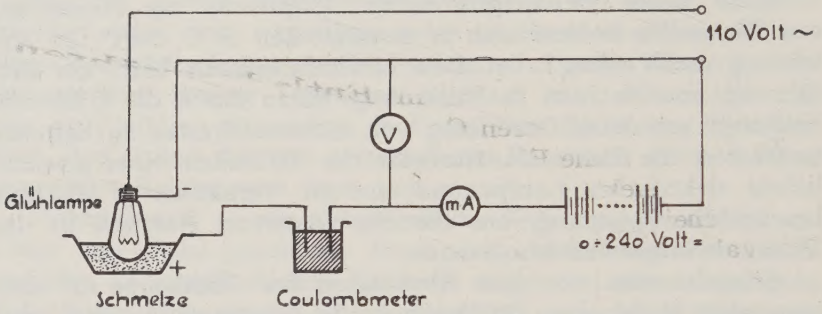
[9] 1 foot-candle = 10.764 lux, vgl. Ch. Fabry, Revue d'optique *6*, 21 (1927).

[10] R. C. Burt, loc. cit und *private Mitteilungen.*

beizutragen[11], habe ich die Versuche von Burt wiederholt und weiterverfolgt.

Im folgenden berichte ich über meine bisher angestellten Beobachtungen[12]:

Versuchsanordnung[13].



Eine 50 Watt-Metallfadenlampe taucht ungefähr zu einem Drittel in eine Schmelze eines Nitrates. Der Eisentiegel mit der Schmelze hängt in einem Luftthermostaten, um die Temperatur während der Versuche möglichst konstant zu halten. Die Lampe ist über einen regulierbaren Widerstand und ein Hitzdrahtinstrument der Firma Hartmann & Braun an 110 Volt Wechselstrom angeschaltet. Zwischen dem Leuchtfaden (Kathode) und der

[11] E. Warburg, Über die Elektrolyse des festen Glases. Ann. Physik *21*, 622 (1884). — E. Warburg und F. Tegetmeier, Über die elektrolytische Leitung des Bergkristalls, Ann. Physik *35*, 455 (1888). — F. Tegetmeier, Über die elektrolytische Leitung des Glases und des Bergkristalls, Ann. Physik *41*, 18 (1890). — W. C. Roberts Austin und H. Stansfield, Nature *50*, 410 (1894). — A. Heydweiller und F. Kopfermann, Zur Kenntnis der Glaselektrolyse, Ann. Physik (4), *32*, 739 (1910). — M. LeBlanc und F. Kerschbaum, Elektrizitätsleitung durch Glas, Z. phys. Ch. *72*, 468 (1910). — A. Günther-Schultze, Die Bildung schlechtleitender Schichten bei der Elektrolyse des Glases, Ann. Physik (4), *37*, 435 (1912). — H. H. Poole, The Nature of the Electrical Conductivity of Glass, Nature *107*, 504 (1921), Ref. Physik. Berichte *2*, 1093 (1921). — Charles A. Kraus und E. H. Darby, A study of the conduction process in ordinary soda-lime-glass, J. Amer. Ch. Soc. *44*[I], 2783 (1922), Ref. Chem.-C. *94*, IV, 96 (1923). — R. C. Burt, Sodium by Electrolysis through Glass, J. opt. Soc. Am. *11*, 87 (1925), Ref. Phys.-Berichte *7*, 169 (1926). — R. C. Burt, The sodium voltameter, Phys. Rev. (2), *27*, 813 (1926) kurzer Sitzungsbericht. Ref. Physik.-Ber. *7*, 1496 (1926).

[12] In einer vorläufigen Mitteilung in der Helvetica Chimica acta *9*, 1069 (1926) habe ich einen 1. Teil dieser Versuche bereits beschrieben.

[13] In Figur 1 der in der H. C. A. publizierten Mitteilung ist aus Versehen das Voltmeter falsch eingezeichnet worden. Der positive Pol lag natürlich zwischen dem Coulombmeter und dem Umschalter.

Schmelze (Anode) kann eine Potentialdifferenz bis zu 240 Volt gelegt werden. Als Stromquelle wird die Akkumulatorenbatterie des Instituts in Potentiometer-Schaltung benützt und die Stromstärke mit einem Siemens & Halske Präzisions-Milliampèremeter gemessen. Um bei Lampenbruch und damit möglichem Kurzschluss in der Elektrolysierschmelze eine Beschädigung des empfindlichen Messinstrumentes zu vermeiden, schaltete ich einen Schutzwiderstand von etwa 1000 Ohm vor.

Die durchgegangene Elektrizitätsmenge wird gleichzeitig in einem Silber- und einem Kupfercoulombmeter bestimmt. Ich hatte dadurch die Möglichkeit die Coulombmeterwerte auch untereinander zu vergleichen.

Zu den im folgenden beschriebenen Versuchen wurden Glühlampen der Philips-Lampenfabriken in Eindhoven (Holland) und der Vereinigten Glühlampenfabriken in Goldau verwendet[14]. Die Analyse des Glases ergab:

Kieselsäure	63%
Bleioxyd	15,6%
Natriumoxyd	10,5%
Kaliumoxyd	5%,

es lag also ein weiches Bleiglas vor[15].

Für die Schmelzen wurden ausschliesslich reinste Präparate der Nitrate von Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium, Silber und Kupfer verwendet.

Der Vorgang der Elektrolyse des Glases z. B. in einer $NaNO_3$-Schmelze ist bei dieser Methode der folgende:

Die vom Metallfaden emittierten Elektronen werden an der Innenfläche der in der Schmelze befindlichen Glaswand neutralisiert. Die dort entstehenden Na-Atome verdampfen sofort und kondensieren sich als sichtbarer spiegelnder Beschlag im obern kältern Teil der Lampe. Na-Ionen aus der Schmelze in äquivalenter Menge ersetzen diejenigen des Glases, sodass eine Ionenwanderung durch das Glas erfolgt. An der Anode (äussere Glasfläche) werden Nitrat-Ionen entladen, von Auge wahrnehmbar durch die während der Elektrolyse bedeutend gesteigerte Gasentwicklung in der Schmelze.

---

[14] Ich schulde der Schweizer-Firma für die schenkweise Überlassung einer Anzahl Versuchslampen und den Philips-Werken für die Extra-Herstellung von höchst-evakuierten, getterlosen Lampen vielen Dank.

[15] Der gefundene Wert von 15,6% PbO stimmt mit dem mir von der Fabrik mitgeteilten von 15,2% befriedigend überein.

Bei meinen Versuchen bin ich wie folgt verfahren: die Glühlampe wurde einige Male hintereinander eine bestimmte Zeit in der Schmelze bei konstanter Temperatur und konstantem Heizstrom elektrolysiert. Dann wurde sie aus der Schmelze gehoben und abgekühlt. Um reproduzierbare Resultate zu erhalten, ist Reinigen mit Wasser (ev. sogar mit Säuren) und mit Alkohol vor und nach der Elektrolyse und Trocknen im Vakuumexsikkator unerlässlich.

Für die Bestimmung der ins Glas hineinelektrolysierten Metallmengen stehen 2 Wege zur Verfügung. Ein direkter, die Wägung des sorgfältig gereinigten Glaskolbens und ein indirekter, die titrimetrische oder gravimetrische Bestimmung des an der Innenseite des Glases ausgeschiedenen Natriums. Sowohl die Gewichtszunahme als auch die Na-Menge des Spiegels muss der im Coulombmeter ausgeschiedenen Menge Silber und Kupfer äquivalent sein[16].

Natrium: $NaNO_3$-Schmelze (Smp. 312°), Temp. während des Versuches 319°; durchschnittliche Stromstärke 41,9 mA.

Tab. 1.

I. Elektrolysen Nr.	II. Versuchsdauer		III. Gewicht Glühlampe	IV. Gewichtsdifferenz	V. Gewichtszunahme	VI. Ag-Menge Coulombmeter	VII. Summe Ag-Menge	VIII. Berechnete Na-Menge	IX. Berechnetes Atomgewicht
	0	0	25,7856						
1	30	30	25,8029	0,0173	0,0173	0,0823	0,0823	0,0175	22.67
2	30	60	25,8208	0,0179	0,0352	0,0819	0,1642	0,0174	23.12
3	55	115	25,8548	0,0340	0,0692	0,1594	0,3236	0,0340	23.06
									22.95 Mittel

Kalium: KNO_3-Schmelze (Smp. 336°). Temp. während des Versuches 347°, I im Durchschnitt 43 mA.

Tab. 2.

I.	II.		III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
	0	0	26,3670						
1	30	30	26,3977	0,0307	0,0307	0,0840	0,0840	0,0305	39.42
2	35	65	26,4352	0,0375	0,0682	0,1029	0,1869	0,0373	39.36
3	80	145	26,5199	0,0847	0,1529	0,2321	0,4190	0,0841	39.36
									39.38 Mittel

[16] Die indirekte Bestimmungsmethode ist mit Vorsicht anzuwenden. Unter der Voraussetzung, dass bei der Elektrolyse des Glases die Spannungs-

In den Tabellen 1 und 2 sind die gefundenen Werte der Elektrolyse von Glas in $NaNO_3$, bzw. KNO_3 zusammengestellt, und zwar in den Kolonnen

I die Nummer der Elektrolyse;
in II die Dauer der jeweiligen Elektrolysen in Min.;
in III das Gewicht der Glühlampe in Gramm;
in IV die jeweilige Gewichtszunahme;
in V die Gewichtszunahme bezogen auf das Anfangsgewicht;
in VI die jeweilige Gewichtszunahme des Pt-Blechs im Ag-Coulombmeter (aus Gründen der Genauigkeit wurde das Pt-Blech nach jeder Elektrolyse wieder gereinigt):
in VII die Summe der abgeschiedenen Silbermengen;
in VIII die nach der Formel

$$x = \frac{\text{At.-Gewicht von Na x gef. Gewicht Ag}}{\text{At.-Gewicht von Ag}}$$

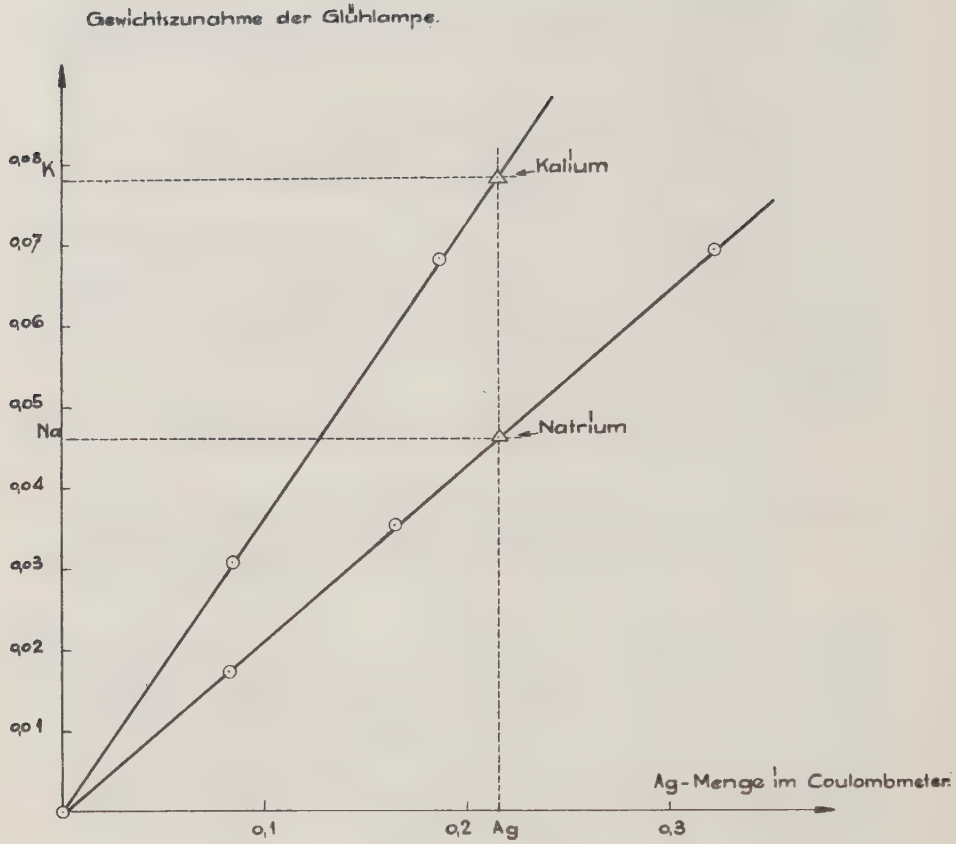
berechnete Natriummenge und endlich
in IX das aus den abgeschiedenen Mengen Silber und Alkalimetall und dem Atomgewicht des Silbers (107,88) berechnete Atomgewicht des Natriums resp. Kaliums eingetragen.

Wie die Kolonnen IV und VIII erkennen lassen, stimmen die Gewichtsmengen des gefundenen (also vom Glas aufgenommenen) Alkalimetalls mit dem (aus der abgeschiedenen Menge Silber im Coulombmeter) berechneten gut überein. Spätere Versuche an getterlosen Lampen zeigten, dass die im Lampenkolben ausgeschiedene Na-Menge innerhalb der erreichbaren Messgenauigkeit gleich ist seiner Gewichtszunahme (KolonneV):

Gewichtszunahme: 0,0579 g
gef. Natrium: 0,0116 g
ber. Natrium: 0,0123 g

Diese gute Übereinstimmung geht noch deutlicher aus Figur 1 hervor. Trägt man nämlich die Werte aus den Kolonnen V und VIII, d. h. die abgeschiedene Ag-Menge als Abszisse und die Gewichtszunahme der Lampe an Alkalimetall als Ordinate auf und verbindet die auf diese Weise konstruierten Punkte, so erhält man eine *Gerade*. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass unter der Bedingung konstanter Stromstärke in der Zeiteinheit stets gleiche Mengen Natrium und Kalium vom Glas aufgenommen werden.

reihe ihre Gültigkeit beibehält, müssten zuerst die Metalle mit niedrigerem neg. Potential als Natrium ausgeschieden werden. — Bei den Versuchen mit $AgNO_3$ wäre ein weiteres Verfahren möglich gewesen: die silberhaltige Schicht in Fluss-Säure auflösen und die Silbermenge analytisch bestimmen.



Da überdies die in der Lampe ausgeschiedene Menge Natrium gleich ist ihrer Gewichtszunahme, so muss jedes ausgetretene Natriumatom durch ein neueintretendes ersetzt worden sein. Damit ist die Gültigkeit der *Faradayschen Gesetze* für das Na und K im Glas streng *bewiesen*.

Die Punkte △ sind theoretisch aus den Daten der Atomgewichtstabelle erhalten. Sie sind die Schnittpunkte der Lote, die auf die im gegebenen Maßstab eingetragenen Atomgewichte Ag : Na bzw. Ag : K errichtet wurden, mit der gefundenen Geraden.

Das Atomgewicht des Natriums errechnet sich im Mittel aus 3 Versuchen zu 22,95 (statt 23.00) und dasjenige des Kaliums analog zu 39.38 (statt 39.10). Ceteris paribus ist diese Anordnung vorzüglich als Schmelzfluss-Coulombmeter zu gebrauchen.

Die Glühlampen werden von der Schmelze nicht sichtbar angegriffen; doch färben sie sich im Verlaufe der Elektrolyse mehr oder weniger braun. Die Braunfärbung ist durch den Bleigehalt des Glases bedingt. Bei der Elektrolyse des Bleiglases wird zuerst Blei ausgeschieden. Bleifreie Lampen[17] bleiben bei der Elektrolyse klar durchsichtig. Bei zu hohen Stromstärken, also bei Überbelastung, schwärzt sich immerhin die Innenseite des Glases auch ein wenig, was von der Zerstäubung des Glühfadens und des auf ihm befindlichen Getters[18] herrührt.

Zworykin[19], der ebenfalls Burts Versuche wiederholte, findet ausserdem, dass bei einem Kaliumglas, das *kein* Natrium enthält, an der Innenseite der Glühlampe sich ein Spiegel aus *reinstem Kalium* niederschlägt. Auf Grund dieser Untersuchung steht der Herstellung einer Photozelle mit Kalium als Kathodenmaterial prinzipiell nichts mehr im Wege.

Im Anschluss an diese Versuche prüfte ich die Einwirkung eines Schmelzgemisches aus Natrium- + Kaliumnitrat auf das Glas bei der Elektrolyse. Ich verwendete das bei 218° schmelzende Gemisch äquimolekularer Mengen von $NaNO_3$ und KNO_3.

Gewichtszunahme d. Lampe in g	Ag-Coulombmeter	Ber. Natrium
0.0132	0.0619	0.0132
0.0367	0.1721	0.0366_9
0.0571	0.2678	0.0570_9
0.0838	0.3930	0.0837_8

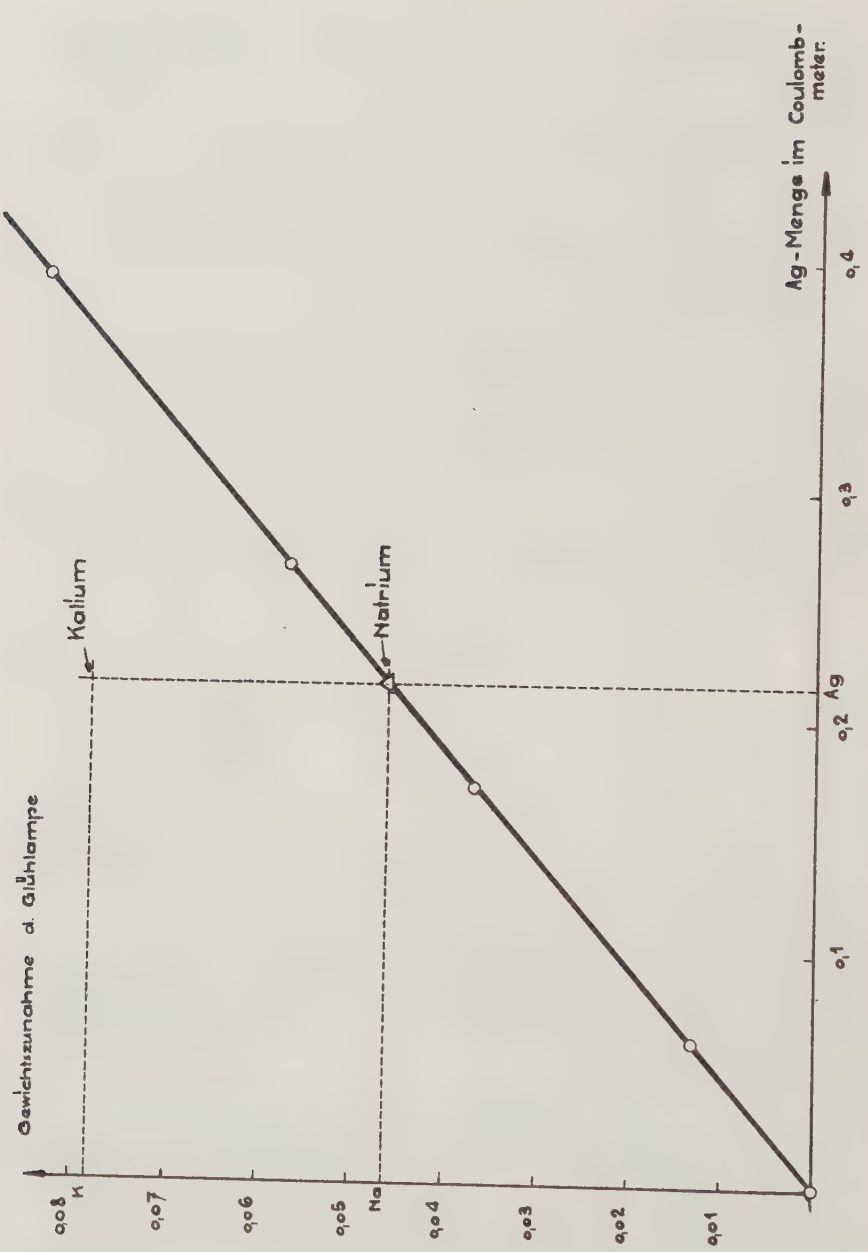
In dieser Tabelle und Figur 2 sind die bei der Elektrolyse der binären Schmelze Kalium — Natriumnitrat gefundenen Werte zusammengestellt und in ein Koordinatensystem eingetragen. Die 4 Werte liegen auf einer Geraden. Diese Gerade ist identisch mit derjenigen, die ich bei der reinen $NaNO_3$-Schmelze gefunden hatte und die durch das Verhältnis Ag : Na bestimmt ist. Obwohl ein Kalium — Natriumglas verwendet wurde, schied sich im Innern der Lampe nur Natrium aus.

[17] Durch die freundl. Vermittlung der Osramgesellschaft in Berlin erhielt ich einige solcher Spezial-Lampen.

[18] Zur Verbesserung des Vakuums der Glühlampen und zugleich zur Verkürzung der Evakuierungszeit wird der Glühdraht unter Zusatz gewisser Salze phosphoriert.

Vgl. E. Pietsch, Ergebnisse der Naturwissenschaften *5*, 252 (1926).

[19] V. Zworykin, Electrolytic conduction of potassium through glass, Phys. Rev. *27*, 813 (1926) kurzer Sitzungsbericht; Ref. Physik. Ber. *17*, 1507 (1926). Über diese Arbeit wurde nur in einem kurzen Bericht ohne Angabe von Messresultaten referiert.


Gewichtszunahme d. Glühlampe
0,08
K
0,07
0,06
0,05
Na
0,04
0,03
0,02
0,01
Kalium
Natrium
0,1
0,2 Ag
0,3
0,4
Ag-Menge im Coulomb-meter

Gewichtszunahme der Lampe	83,8 mg
gef. Na	82,2 mg
ber. Na	83,78 mg

Kalium ist infolgedessen sowohl in wässerigen Salzlösungen bei Zimmertemperatur als auch bei höhern Temperaturen in Salzschmelzen unedler als Natrium[20].

Durch die Glühlampe ging bei diesen Versuchen ein Strom von annähernd 50 mA. Dieser Strom i ist abhängig

a) von der Heizstromstärke i_H und damit von der Elektronenemission des Glühfadens;

b) von der angelegten Spannung V und

c) von der Temperatur der Schmelze T.

$$i = f(i_H, V, T)$$

In den folgenden Tabellen und den dazugehörigen Figuren 3, 4 und 5 ist diese Abhängigkeit dargestellt. Die Kurve $i = f(i_H)$ erinnert an die Charakteristik einer Radio-Röhre. Der Sättigungsstrom wird unter den gegebenen Bedingungen noch nicht erreicht.

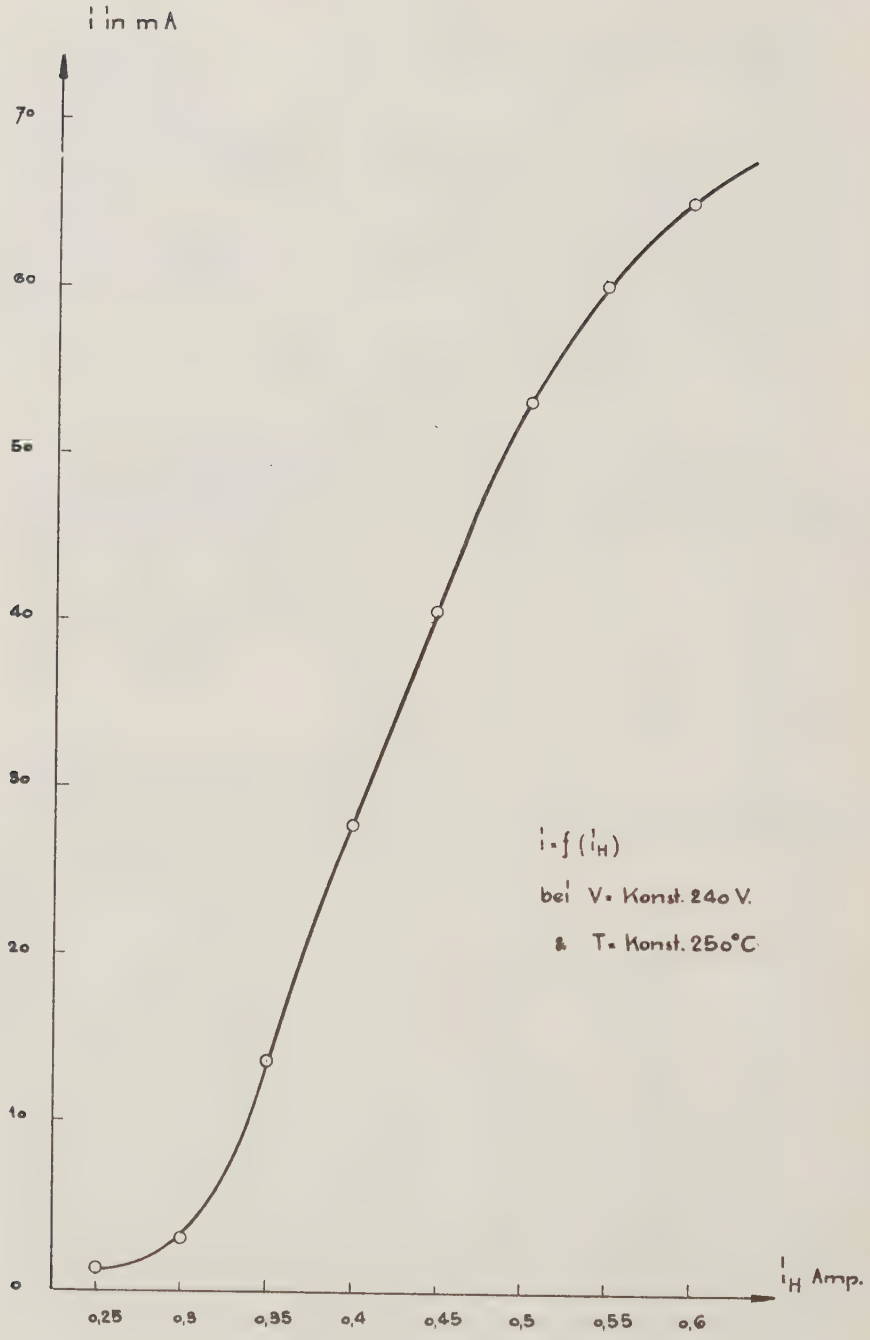
a)

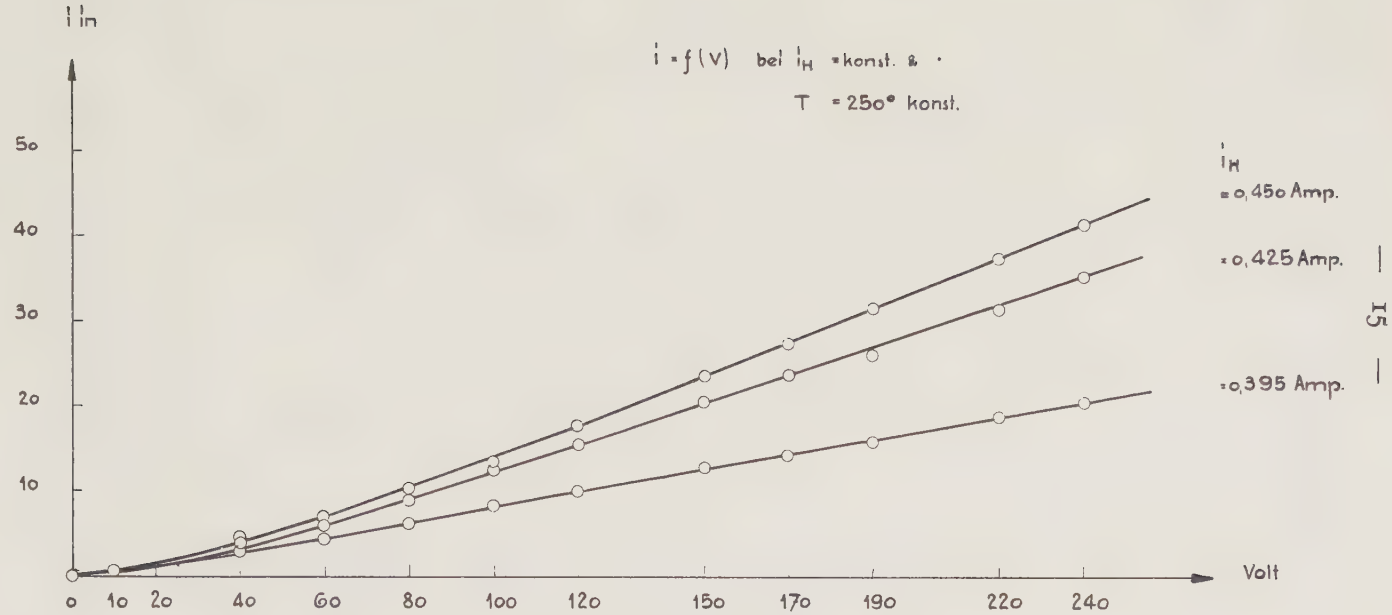
i_H in Amp.	i in mA.	i_H in Amp.	i in mA.	V + T konstant.
0.25	1.2	0.45	40.5	V = 240 Volt
0.30	3.1	0.50	53.0	T = ca. 250°
0.35	13.5	0.55	60.0	
0.40	27.7	0.60	65.0	

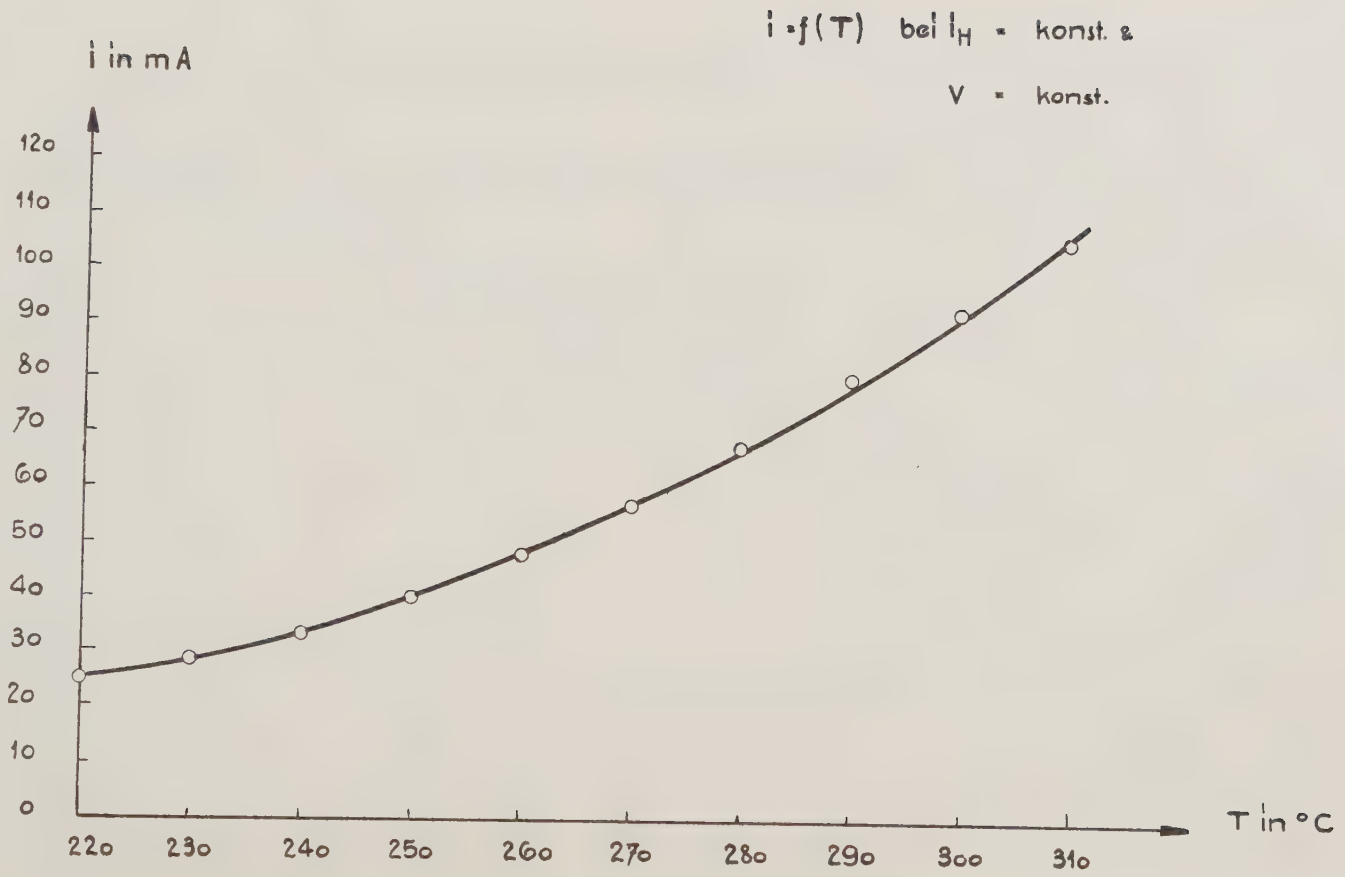
b) Strom i als Funktion der angelegten Spannung V bei konstantem Heizstrom i_H und konstanter Temperatur der Schmelze (250°).

V	i bei 0.395	i bei 0.425	i bei 0.450 Amp. Heizstrom
10	0.5	0.6	0.8
20	1.2	1.6	1.9
40	3.1	4.2	4.6
60	4.5	6.1	7.0
80	6.2	9.0	10.5
100	8.5	12.5	13.6
120	10.0	15.5	17.8
150	13.0	20.6	23.7
170	14.5	24.0	27.4
190	16.0	27.1	31.5
220	19.0	31.5	37.5
240	20.6	35.5	41.4
			in mA.

[20] Vgl. auch K. Jellinek und J. Czerwinski, Z. f. physik. Ch. *110*, 192 (1924).


i in mA
70
60
50
40
30
20
10
0
0,25
0,3
0,35
0,4
0,45
0,5
0,55
0,6
i_H Amp.
$i = f(i_H)$
bei V = Konst. 240 V.
& T = Konst. 250°C


i in
i = f(V) bei i_H = konst. &
T = 250° konst.
50
40
30
20
10
0
10
20
40
60
80
100
120
150
170
190
220
240
Volt
i_H
= 0,450 Amp.
= 0,425 Amp.
= 0,395 Amp.


i = f(T) bei I_H = konst. &
V = konst.
i in mA
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
220
230
240
250
260
270
280
290
300
310
T in °C

Die Stromkurve als Funktion der Temperatur des Elektrolyten, $i = f(T)$ zeigt exponentiellen Anstieg, wie er auch von E. Rasch und W. Hinrichsen bei Leitfähigkeitsmessungen an Glas gefunden wurde[21].

c) $i = f(T)$: Schmelze aus $KNO_3 + NaNO_3$, Smp. 218, konstanter Heizstrom $i = 0{,}45$ Amp. und Spannung $V = 240$ Volt.

T. in °C	i in mA	T in °C	i in mA
220°	25	270°	57
230°	29	280°	67.5
240°	33	290°	80
250°	40	300°	92
260°	48	310°	105

Die Versuche wurden auf eine Reihe anderer Metalle ausgedehnt.

Lithium. Tegetmeier beobachtete als erster, dass Lithium aus seinem Amalgam in Glas hinein elektrolysiert werden kann. Das Eindringen des Lithiums ist an der milchig weissen Färbung des Glases zu erkennen. Das Glas wird dabei porös, was man durch Aufsaugenlassen von Fuchsinlösung nachweisen kann. Nun wird aber Glas in einer Lithiumnitrat-Schmelze allein schon ohne Elektrolyse — nur durch Diffusion — milchig und nimmt an Gewicht ab.

Kraus glaubt aus seinen Versuchen mit Na-Ca-Gläsern in geschmolzenem $LiNO_3$ schliessen zu müssen, dass das Glas nach der Elektrolyse kein einheitliches Gefüge mehr besitzt und dass das Eindringen des Lithiums unabhängig vom Stromdurchgang sei.

Alle diese Beobachtungen konnte ich bei meinen Versuchen mit Glühlampen bestätigen. Das Glas wird — soweit es in die Schmelze eintaucht — weiss und zerspringt bei längerer Elektrolysendauer. Elektrolyse und Diffusion überlagern sich in ihrer Wir-

---

[21] E. Rasch und W. Hinrichsen (Z. f. Elektrochemie *14*, 41 [1908]).

$$X = c \cdot e^{-\frac{a}{T}}$$, wo X = Leitfähigkeit.
T = absolute Temp.
c = Materialkonstante und
a = Energiekonstante
(Dissoziationswärme, Ionenreibung etc.) bedeutet.

Vgl. auch: F. Baumeister, Diss. Rostock 1912: Ref. Fortschritte Physik I, 399 (1912); R. Ambronn, Ann. Physik, *58*, 139 (1919).

kung. Aus der Gewichtszunahme der Lampe lassen sich deshalb keine bindenden Schlüsse ziehen. Die titrimetrische Bestimmung des in der Lampe ausgeschiedenen Natriums gab übereinstimmende Werte mit den Coulombmeterzahlen. Die Stromstärke bewegte sich bei 120 Volt und 260° (Smp. $LiNO_3$: 245°) um 25 mA herum und blieb während der Versuchsdauer konstant.

Ausgeschiedenes Ag im Coulombmeter . .	0.0216 und 0.0283
ber. Natrium	0.0046 „ 0.0060
gef. Natrium	0.0041 „ 0.0059

Ammonium. Die Erwartungen, die ich an die Elektrolyse von Ammoniumnitrat geknüpft hatte, erfüllten sich nicht. Wohl bildete sich im obern kühlern Teil der Lampen ein Metallspiegel, der als Natrium analysiert wurde; das Gewicht der Lampen blieb innerhalb der Wägefelder unverändert. Das Glas wurde netzartig rissig und zersprang meistens schon während der Elektrolyse. Bei der Temperatur des schmelzenden Ammoniumnitrates (166°) und 240 Volt Spannung passierte ein Strom von anfänglich 7 mA die Lampe, der nach kurzer Zeit auf 0 sank. Die Ursache kann nur in Widerstandsänderungen des Glases liegen. Es bildet sich vermutlich auf der Anodenseite durch Abwanderung der Na-Ionen eine schlecht leitende Schicht. Dass die SiO_3-Ionen unter Zerfall in SiO_2 und O_2 entladen wurden ist denkbar; der Nachweis dafür konnte durch diese Versuche nicht erbracht werden. Bei höherer Temperatur zersetzt sich die Schmelze stürmisch.

Gewicht der Lampe vor Versuch . . .	27.4672
Gewicht der Lampe nach Versuch . . .	27.4668
ausgeschiedene Menge Ag	0.0193
ber. Natrium	0.0041
gef. Natrium	0.0036

Silber. Der Vorgang, das Natrium im Glas durch Silber zu ersetzen ist von all den in der einschlägigen Literatur beschriebenen Versuchen wohl am eingehendsten erforscht worden.

Heydweiller und Kopfermann[22] beobachteten beim Stromdurchgang durch Glasröhren, die in eine Schmelze von $AgNO_3$ in $KNO_3 + NaNO_3$ tauchten, dass Glas je nach der Temperatur gelb oder rot wurde. Durch Erhitzen im Bunsenbrenner liess

[22] A. Heydweiller und F. Kopfermann, Ann. Physik (4), *32*, 739 (1910).

sich die Gelbfärbung in die Rotfärbung überführen; stärkeres Erhitzen verlieh dem Glas einen schönen metallischen Glanz.

Die Diffusion von Silber aus geschmolzenem reinem $AgNO_3$ in Glas wurde von A. Güntherschultze[23] eingehend experimentell untersucht; die erhaltenen Resultate hat dann Warburg[24] zu theoretischen Beobachtungen herangezogen. Beide kommen zum Schluss, dass das Silber in Form freier Ionen in das Glas diffundiert und dass für jedes eintretende Silber-Ion ein Natrium-Ion austritt.

Kraus und Darby[25] bestätigen diese Angaben. Sie arbeiteten nach der erstmals von Warburg angegebenen Methode mit in die Schmelze getauchten Reagens-Gläsern und fanden eine Gewichtszunahme des Glases entsprechend der Differenz der Menge Ag, die ins Glas hineinwandert und der Menge Natrium, die auf der andern Seite austritt. Die gefundenen Werte sind meist zu hoch gegenüber den berechneten — wie die nachstehende Tabelle zeigt —, welchem Umstande die beiden Autoren keine Beachtung schenkten.

Gewichtszunahme des Glases.

Versuch Nr.	Cu-Menge	Berechnet:	Gefunden	Differenz
18	0.0127	0.0339	0.0347	+ 0.8 mg
21	0.0145	0.0396	0.0416	+ 2.0 mg
118	0.0269	0.0732	0.0762	+ 3.0 mg
131	0.077	0.0209	0.0209	+ 0.0 mg

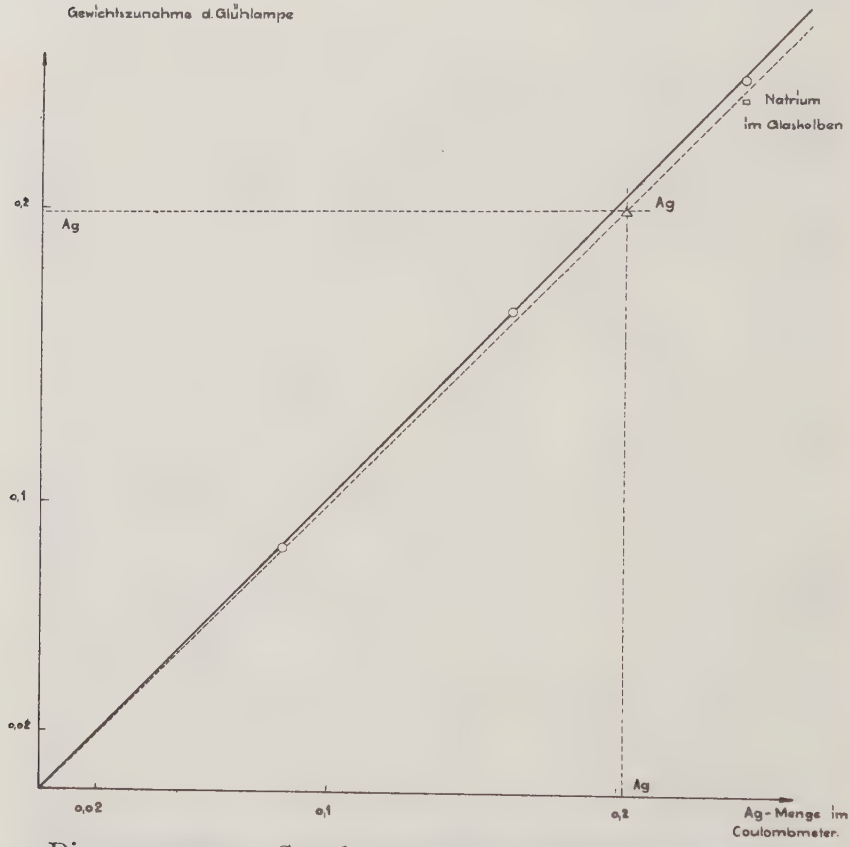
Elektrolysiert man eine Glühlampe ohne Vorsichtsmassregeln in einer Schmelze von reinem $AgNO_3$ (Smp. 208.6°), so erhält man für die Gewichtszunahme ebenfalls Werte, die stets etwas grösser sind, als die im Coulombmeter ausgeschiedenen Mengen Silber. Eine Einwanderung von Ag findet also sicher statt; aber auch hier addiert sich noch die Wirkung der Diffusion. Die folgenden Zahlen wurden mit einer Glühlampe erhalten, die in der $AgNO_3$-Schmelze so lange ohne Strom vorbehandelt worden war, bis die Gewichtszunahme durch die Diffusion in der Zeiteinheit einen konstanten Wert angenommen hatte. Diesen im Vorversuch ermittelten Wert erhält man auch annähernd wieder, wenn man von der gefundenen Gewichtszunahme der Lampe den aus den Coulombmeter-Zahlen oder aus dem im Lampenkolben ausgeschiedenen Natrium errechneten Wert für Ag abzieht.

---

[23] A. Günther-Schultze, Ann. Physik, *40*, 335 (1913).
[24] E. Warburg, Ann. Physik, *40* 327 (1913).
[25] Ch. A. Kraus und E. H. Darby, Journ. Am. Ch. Soc., 44, 2783 (1922).

In der nachstehenden Tabelle und Figur 6 sind diese Werte eingetragen:

I. Nr.	II. Dauer	III. Gewicht Glühlampe	IV. Differenz	V. Gewichts-zunahme	VI. Ag-Menge Coulombm.	VII. Summe Ag-Menge
		27.0397				
1	20 Min.	27.1250	0.0853	0.0853	0.0842	0.0842
2	20 „	27.2057	0.0807	0.1660	0.0790	0.1632
3	20 „	27.2872	0.0815	0.2475	0.0811	0.2443



Die ausgezogene Gerade verbindet die für die Gewichtszunahme der Glühlampe gefundenen Werte. Die berechneten Werte sollten auf der gestrichelten Geraden liegen.

Punkt △ = Mol. Gew. Ag; ▭ = gef. Natrium.

Aus der Differenz der beiden ergibt sich der Wert für die Diffusion von Ag in Glas. Er betrug bei den Vorversuchen im Mittel aus 4 Wägungen:

0.0028 g pro Stunde und hier
0.2475 — 0.2443 = 0.0032 g pro Stunde.

Nach dem Öffnen fanden sich im Lampenkolben 0.0513 g ausgeschiedenes Natrium vor, die 0.2406 g Silber äquivalent sind; gefunden wurden 0.2475 g.

Im Verlaufe jeder einzelnen Elektrolyse nahm die Stromstärke bedeutend zu. Sie stieg im Mittel von 20 mA auf 70 mA; es ist also eine Erhöhung der Leitfähigkeit während der Elektrolyse zu konstatieren.

Die Gelb- bis Rotfärbung des Glases, die nach den Angaben von Heydweiller und Kopfermann ein Kriterium für das Eindringen des Silbers sein soll, konnte infolge der durch den Bleigehalt bedingten Braunfärbung nicht beobachtet werden.

Wie bei der binären Schmelze $NaNO_3 + KNO_3$ gezeigt werden konnte, wandert aus einem solchen Gemisch nur Natrium ins Glas. Analog sollte — wenn die Annahme stimmt, dass das Atomvolumen dabei von Einfluss ist und die Spannungsreihe bei den Schmelzen und beim Glas ihre Gültigkeit behält — aus einer $NaNO_3$- oder KNO_3-haltigen $AgNO_3$-Schmelze *nur Ag in das Glas eindringen.*

Die *Atomvolumina* sind:

Ag 10.3
Na 22.9
K 45.3, also: $Ag < Na < K$

und die *Normalpotentiale:*

Ag/Ag + + 0.80
Na/Na + — 2.71
K/K + —2.92 bezogen auf die H_2-Elektrode,

d. h.

Ag edler als Na und Na edler als K.

Vorversuche zeigten, dass die Gewichtszunahme der Glühlampen auf das Atomgewicht von Natrium resp. Kalium stimmt. Die Werte fallen zwar zu hoch aus; doch könnte diese Abweichung gut durch die Diffusion von Silber in Glas, die onne Zweifel auch hier gleichzeitig eintreten wird, erklärt werden. Genauere Untersuchungen sind mit bleifreien Natrium- und Kaliumgläsern in Aussicht genommen.

Kupfer: Die Versuche Kupfer aus einer Kupfernitratschmelze in Glas hineinzuelektrolysieren, verliefen völlig resultatlos. In Anbetracht der niedern Schmelztemperatur (114.5°) des $Cu(NO_3)_2$

+ 3 H_2O ging auch bei 240 Volt Potentialdifferenz — wie erwartet wurde — nur ein ganz kleiner Strom durch das Glas. Mehr als 3 mA wurden nie beobachtet. Die Glühlampen zeigten auch bei genügend langer Versuchsdauer keine Gewichtsdifferenz; sie wurden jedoch braun — hie und da hafteten auch kleine rote Flitterchen am Glas — und in ihrem obern kühlern Teil schlug sich ein äusserst schwacher Spiegel von Natrium nieder.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass Glas in einer Cu $(NO_3)_2$-Schmelze wohl elektrolysiert werden kann, dass aber ein Ersatz des ausgeschiedenen Natriums durch Kupfer nicht erfolgt:

Gewicht der Lampe vor dem Versuch	25.0415
Gewicht der Lampe nach dem 1. Versuch	25.0413
Gewicht der Lampe nach dem 2. Versuch	25.0415

Im ganzen hatten sich im

Silber-Coulombmeter ausgeschieden	0.0281 g Ag
daraus ber. Natrium	0.0060 g Ag
gef. Natrium	0.0043 g Ag

In Anbetracht der Schwierigkeit solch kleine Alkalimengen zu titrieren, darf die Übereinstimmung als befriedigend angesehen werden.

Kraus und Darby berichten in ihrer Arbeit, dass ihre Versuche mit Kupferamalgam fehlschlugen Geschmolzene Kupfersalze griffen das Glas so stark an, dass keine Messungen ausgeführt werden konnten. Diesen Angaben stehen die von Heydweiller und Kopfermann gegenüber, welche bei der Kupfersalz-Elektrolyse eine Grünfärbung des Natrium-Glases und eine Rotfärbung des Kaliumglases beobachtet haben. Dass diese Färbungen auf eingedrungenes Kupfer hinweisen, steht ausser Zweifel (ich konnte sie zwar wegen der durch die Ausscheidung von Blei herrührenden Braunfärbung nicht nachprüfen); dass dieses Kupfer jedoch unter dem Einfluss eines äussern elektrischen Feldes eingewandert ist und nicht durch Diffusion, wird damit nicht bewiesen.

Das hier beschriebene Versuchsmaterial lässt in dieser Frage noch keinen definitiven Entscheid zu. Durch geeignete Wahl eines andern Kupfersalzes und Verwendung von bleifreiem Glas sollte es möglich sein zu erreichen, dass neben der Elektrolyse keine Diffusionserscheinungen auftreten. Versuche darüber sind im Gang.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Die Elektrolyse eines Natrium—Kalium-Bleiglases nach der Methode von Warburg-Burt gehorcht streng den Faradayschen Gesetzen.

2. Die Natrium-Ionen dieses Glases können durch Kalium oder Silber ersetzt werden. Der Vorgang wurde quantitativ verfolgt, wobei sich wiederum die Faradayschen Gesetze bestätigen liessen.

3. Aus einer binären Schmelze von Kalium—Natriumnitrat wandert nur das Natrium in das Glas.

4. Es werden einige Beobachtungen über das Verhalten des Glases bei der Elektrolyse in Schmelzen von reinem Lithium-, Ammonium-, Silber- und Kupfernitrat und bei binären Gemischen von $AgNO_3 + NaNO_3$, $AgNO_3 + KNO_3$ mitgeteilt.

5. Der das Glas durchfliessende Strom wird in seiner Abhängigkeit von dem Heizstrom des Glühfadens, von der angelegten Spannung und von der Temperatur der Schmelze studiert und messend verfolgt.

6. Die verwendete Anordnung eignet sich vorzüglich als Schmelzflusscoulombmeter. Auf die Möglichkeit ihrer Verwendung zur Herstellung von Photozellen wird hingewiesen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli für das Interesse, das er stets meiner Arbeit entgegenbrachte und für viele wertvolle Ratschläge herzlichst zu danken.

Curriculum vitae.

Ich, Hans Hurter, aus Schaffhausen-Stadt wurde am 11. August 1900 in Solothurn als Sohn des Hans Hurter, Elektro-Ingenieur und seiner Gattin Bertha, geb. Felchlin geboren.

Den Primarschulunterricht genoss ich in Basel. Dann besuchte ich das hiesige Untere Gymnasium und das Obere Realgymnasium der Kantonsschule in Zürich, und erhielt dort im Herbst 1919 das Reifezeugnis.

Hierauf widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel; zuerst in der anorganischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, dann in der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Sommer 1921 gab man mir Gelegenheit Assistent in der Vorlesung über anorganische Experimentalchemie, im Winter 1922/23 in der Vorlesung über organische Experimentalchemie zu sein.

Nach bestandenem Vorexamen trat ich im Herbst 1924 zur Weiterausbildung in theoretischer Chemie und Physik an die Physikalisch-chemische Anstalt unter Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli über, wo ich auch die vorliegende Arbeit ausgeführt habe. Seit Anfang des Jahres 1926 bin ich hier zweiter Lehrassistent.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, E. Bernoulli, F. Bürki, Fr. Fichter, A. Hagenbach, A. Janner, K. Jost, H. Mohrmann, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, O. Spiess, G. Senn, H. Zickendraht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Basel, im Juni 1927.